Versuche zur Darstellung neuer hetero- und karbocyklischer Verbindungen aus 4-4^1-Diamidodiphenylmethan.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Rudolf Schubert

aus **Zwickau** i. Sa.

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1905.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 8. Juli 1905.

Der Procancellar.
Seeliger.

Meinen Eltern

gewidmet in

Dankbarkeit.

Leipzig, den 27. Juni 1905.

Nachstehende Arbeit wurde im ersten chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. phil. B. Rassow

spreche ich für die mir bei der Ausführung der Arbeit gegebenen Ratschläge meinen herzlichsten Dank aus. Ebenso erinnere ich mich in Dankbarkeit des verstorbenen

Herrn Geheimrat Professor Dr. J. Wislicenus,

der mir jederzeit in reichstem Maße sein Wohlwollen bewies.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Allgemeiner Teil 9

B. Experimenteller Teil 25

Darstellung des Diamidodiphenylmethans 25

I. Versuche, Diamidodiphenylmethan mit o-Nitrophenol zu kondensieren 27

a) mit konzentrierter Schwefelsäure 27

1. Einwirkung von Diamidodiphenylmethan, o-Nitrophenol und Schwefelsäure aufeinander 27

2. Einwirkung von Schwefelsäure auf o-Nitrophenol allein 28

3. Aufspaltung des unter 1. erhaltenen Körpers 29

b) mit Chlorzink 31

II. Versuche, Diamidodiphenylmethan mit α-Nitroso-β-Naphtol zu kondensieren 31

a) mit Kondensationsmittel (H_2SO_4) 31

b) ohne Kondensationsmittel 32

III. Über ein Kondensationsprodukt von Diamidodiphenylmethan mit Bernsteinsäureanhydrid 33

a) Herstellung des Disuccinimidodiphenylmethans 33

b) Spaltung des Disuccinimidodiphenylmethans 34

1. unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser 34

2. unter Aufnahme von 4 Molekülen Wasser 35

IV. Über ein Kondensationsprodukt von Diamidodiphenylmethan mit Phtalsäureanhydrid 36

a) Herstellung des Diphtalimidodiphenylmethans 36

b) Spaltung des Diphtalimidodiphenylmethans 37

1. unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser 37

2. unter Aufnahme von 4 Molekülen Wasser 38

V. Behandlung von Diamidodiphenylmethan mit einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure 38

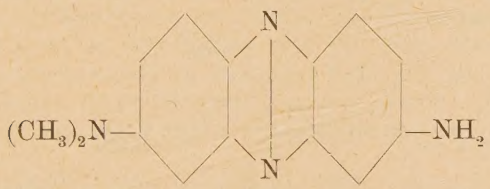
Schlußbetrachtungen 43

A. Allgemeiner Teil.

Mit dem Nachweis des Benzols im Steinkohlenteer durch A. W. Hofmann begann eine neue Zeit für die chemische Industrie. Es war dadurch die Möglichkeit gegeben, die Farbstoffe, die auf dem Grunde der Arbeiten Hofmanns von Perkin u. a.[1]) gefunden wurden, so billig herzustellen, daß sie auch im Preise mit den bekannten, natürlichen wetteifern konnten. Seitdem hat sich dieser Zweig der chemischen Industrie in ungeahnter Weise ausgedehnt. Dabei gingen Wissenschaft und Technik Hand in Hand. Diese suchte durch Anwendung der wissenschaftlichen Ergebnisse immer neue Farbstoffe mit neuen Eigenschaften herzustellen oder wenigstens die Herstellungskosten der bekannten zu erniedrigen. Die Wissenschaft dagegen suchte den Verlauf der Bildung und die Konstitution der neuen Farbstoffe aufzuklären, um daraus neue Wege für die Herstellung von Farbstoffen abzuleiten. Im Verfolg der wissenschaftlichen Arbeiten wurde ferner versucht, ein und dieselbe Reaktion mit in chemischer Beziehung analogen Körpern auszuführen, indem man die eine oder die andere oder beide Komponenten durch verwandte Verbindungen ersetzte.

Als ein Beispiel der Variation der Komponenten bei der Herstellung von Farbstoffen möchte ich folgendes anführen:

1879 stellte Witt das Neutralviolett[2])

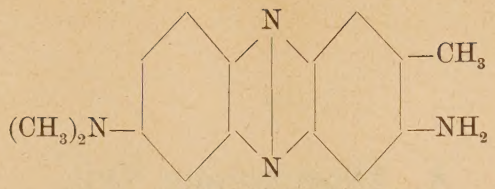


aus Nitrosodimethylanilin und m-Phenylendiamin her; sodann das Neutralrot[3])

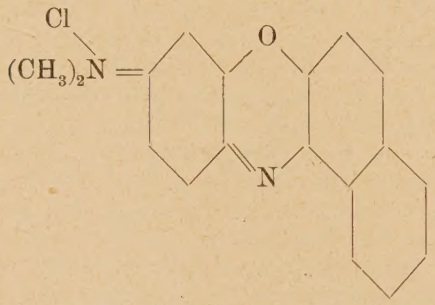
[1]) Mauveïn von Perkin 1856; Fuchsin von Natanson 1856, von A. W. Hofmann 1858, von Verguin 1859 usw. Vergl. Schultz, Chemie d. Steinkohlenteers. III. Aufl. S. 8.

[2]) D.R.P. 15272, Schultz (III. Aufl.) **2** 312; Friedländer I, 274.

[3]) D.R.P. 15272, Schultz (III. Aufl.) **2** 313; Berichte der deutschen Chem. Ges. (1879) **12** 933.



aus demselben Nitrosoanilin und m-Toluylendiamin. Gleichzeitig studierte Meldola[1]) die Einwirkung von β-Naphtol auf Nitrosodimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink und erhielt einen blauen Farbstoff:

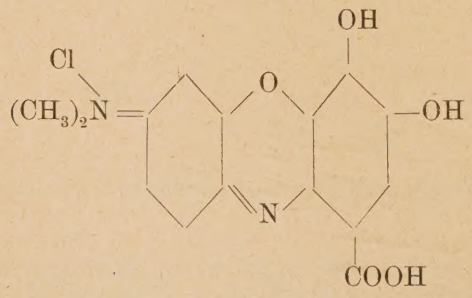


Meldolas Blau.

1881 fanden Köchlin und Witt[2]), indem sie an die Stelle des β-Naphtols die α-Verbindung setzten, das Indophenol:

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—N = C_{10}H_6 = O.$$

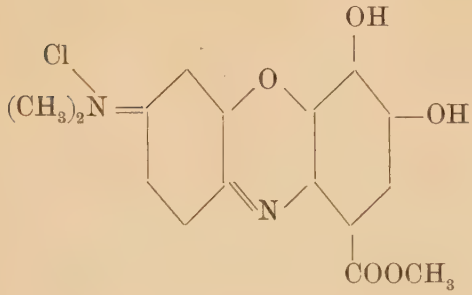
Ferner verwendete der erste von beiden[3]) an Stelle eines Naphtols die Gallussäure:



Gallocyanin

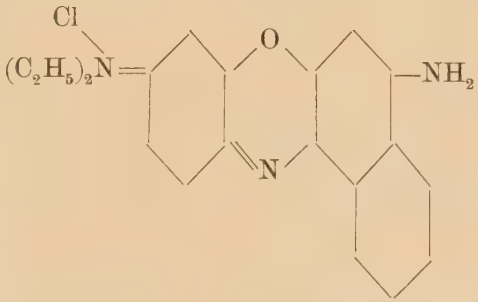
[1]) Schultz **2** 298; Berichte (1879) **12** 2065.
[2]) D.R.P. 15915 Schultz **2** 292; Friedländer I, 283. 285. 286.
[3]) D.R.P. 19580 Friedländer I. 269.

und Kern[1]) 1887 den Gallussäuremethyläther:



Gallocyaninmethyläther
Prune pure.

Schließlich stellte 1888 Reißig sein Nilblau[2]) her, indem er α-Naphtylamin auf Nitrosodiäthyl-m-amidophenol einwirken ließ.

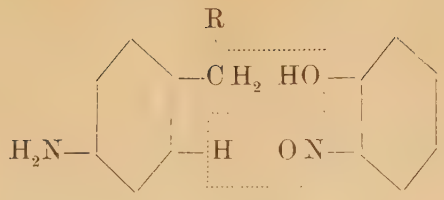


Während in den ersten zwei Fällen die Nitrosoverbindung mit einem Amin, in den Fällen drei bis sechs aber mit einem Phenol reagierten, wurde im siebenten Falle ein Nitrosophenol mit einem Amin zusammengebracht; es wurde also die schon bekannte Reaktion mit Körpern aus anderer Klasse durchzuführen versucht.

Herr Prof. Rassow veranlaßte mich, fernerhin zu untersuchen, ob die Reaktion, die zwischen einem Nitrosophenol und einem Amin ausgeführt worden war, sich auch auf ein Nitroso- oder Nitrosubstituiertes Phenol und ein Derivat des Methylbenzols, nämlich das Diamidodiphenylmethan anwenden ließe, ob also eine Reaktion nach folgendem Schema eintreten würde:

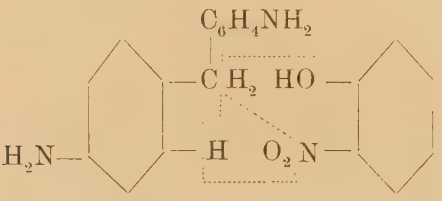
---

[1]) D.R.P. 45786 Friedländer II, 157.
[2]) D.R.P. 45268.



Dem ursprünglichen Plane nach sollte natürlich kein Azin oder Oxazin, wie bei den oben erwähnten Beispielen, sondern ein Akridinderivat entstehen. Ich wollte also feststellen, ob das Methylenkohlenstoffatom dieselbe Rolle spielen könnte, wie das Sauerstoffatom der Naphtolhydroxylgruppe bei der Bildung von Meldolas Blau.

Zunächst wurden Versuche mit o-Nitrophenol gemacht. Die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe und ein im Kern zu ihr in o-Stellung befindliches sollten mit der Hydroxylgruppe und einem Sauerstoffatom der Nitrogruppe austreten. Das zweite



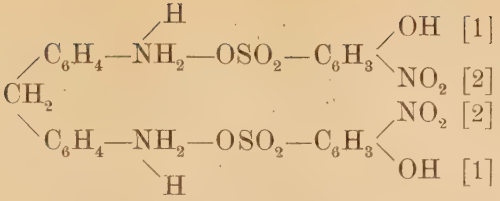
Sauerstoffatom der Nitrogruppe sollte von einem Teil des sehr leicht oxydierbaren Diamidodiphenylmethans aufgenommen werden. Als Kondensationsmittel[1]) bei diesen Versuchen wurden Schwefelsäure und Zinkchlorid verwendet. Eine Reaktion in dem gewünschten Sinne trat aber nicht ein.

Bei den Versuchen mit Schwefelsäure entstand zwar ein gut charakterisiertes Produkt, aber von ganz unerwarteter Zusammensetzung. Es stellte sich nämlich heraus, daß o-Nitrophenol schon in der Kälte durch gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure[2]) sulfoniert wurde und daß die so entstandene o-Nitrophenolsulfosäure mit dem Diamidodiphenylmethan ein Salz der folgenden Zusammensetzung bildete:

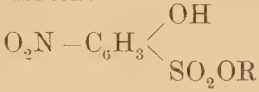
---

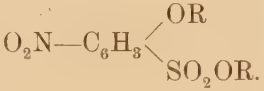
[1]) Phosphorpenta- und -oxychlorid ergaben (nach freundlichen Privatmitteilungen des Herrn Prof. Rassow) keine Resultate.

[2]) Kekulé stellte die o-Nitrophenolsulfosäure durch gelindes Erwärmen von Nitrophenol mit rauchender Schwefelsäure her. Zeitschrift f. Chemie **1867**, 641.



Daß die neue Verbindung ein derartiges Salz war, ließ sich leicht dadurch nachweisen, daß beim Spalten mit Kalilauge daraus einerseits Diamidodiphenylmethan, andererseits o-Nitrophenolsulfosäure erhalten wurde. Diese bildet ihrer Natur entsprechend zwei Reihen Salze, saure mit einem Äquivalent einer Base und neutrale mit zwei Äquivalenten:



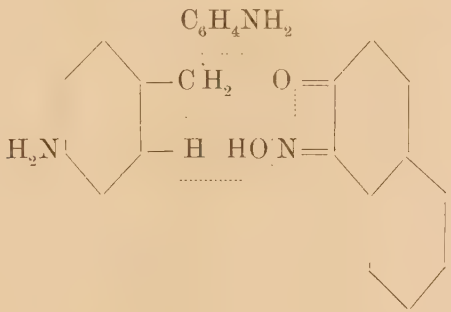


Von der durch Spaltung erhaltenen o-Nitrophenolsulfosäure wurden beide Arten Bariumsalze hergestellt. Ihr durch Analyse gefundener Wasser- und Bariumgehalt stimmte mit dem von der Theorie geforderten überein. Auch das neutrale Natriumsalz wurde hergestellt und analysiert.

Zum Vergleich wurde o-Nitrophenol unter denselben Bedingungen wie oben (nur unter Ausschluß des Diamidodiphenylmethans) mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Von der dabei entstandenen Sulfosäure wurden auch die Bariumsalze hergestellt. Ihr Bariumgehalt war derselbe, wie bei den oben erwähnten Salzen.

Die Versuche mit Chlorzink wurden bei gewöhnlicher Temperatur und bei solchen bis zu 240° vorgenommen, immer aber war mit den Produkten, die dabei entstanden, nichts anzufangen.

In der Annahme, daß die Nitrogruppe des o-Nitrophenols wegen ihrer Beständigkeit den Eintritt einer Reaktion verhindere, wurden Versuche mit einem o-Nitrosophenol, dem α-Nitroso-β-Naphtol, vorgenommen. Ich hoffte, daß die beiden Verbindungen in dem folgenden Sinne miteinander reagieren würden:



Auch hier wurde zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel gearbeitet. Eine Sulfonierung des Naphtols hätte nichts geschadet, weil ja die Sulfonsäuren der aromatischen Verbindungen oder deren Natriumsalze wegen ihrer Löslichkeit häufig als Farbstoffe Verwendung finden.

Bei diesen Versuchen blieben aber beide Ausgangsmaterialien unverändert, sie konnten stundenlang, ja selbst 2 Tage, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, nebeneinander bestehen, ohne daß ein Kondensationsprodukt entstanden wäre.

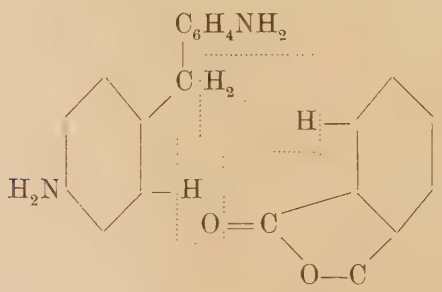
Deshalb versuchte ich die beiden Körper durch einfaches Zusammenschmelzen zu einer Verbindung zu zwingen. Dies gelang mir nun zwar, aber die Reaktion verlief so stürmisch, daß unbedingt ein sehr komplizierter Reaktionsverlauf angenommen werden mußte. Der Körper, der dabei entstand, war mit den gewöhnlichen Mitteln nicht zu reinigen. Ich mußte mich darauf beschränken, ihn mit Chloroform auszukochen und so zu analysieren. Die Zahlen, die ich bei den Verbrennungen erhielt, ließen keine Schlüsse auf eine bestimmte chemische Verbindung zu.

Da es mir nicht möglich war, auf diese Weise zu einem Akridinderivat zu gelangen, ging ich noch einen Schritt weiter und versuchte, wie das Sauerstoffatom, so auch das Stickstoffatom der Oxazine durch ein Kohlenstoffatom zu ersetzen und dadurch ein Anthracenderivat zu erhalten.

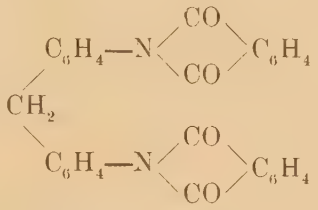
Diese Versuche wurden mit Anhydriden organischer Dikarbonsäuren, denen der Phtalsäure und Bernsteinsäure, vorgenommen und zwar wurden beide, Diamidodiphenylmethan und Anhydrid, ohne jedes Kondensationsmittel zusammengeschmolzen.

Es waren hier drei Möglichkeiten der Vereinigung vorhanden.

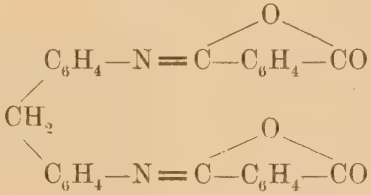
Einmal konnte die Reaktion so verlaufen, wie sie ursprünglich beim o-Nitrophenol beabsichtigt war. Ein Karbonylkohlenstoffatom wäre dann an die Stelle des Stickstoffatomes des Nitrophenols getreten. Unter der Annahme, daß der Sauerstoff der Luft gleichzeitig oxydierend wirkte, hätte man eine Reaktion in folgendem Sinne erwarten können:



Zweitens konnte aber der Sauerstoff des Anhydrids mit dem Wasserstoff der Amidogruppen reagieren und zwar so, daß entweder Verbindungen nach der Art des Phtalimides oder unter asymmetrischer Substitution nach Art der Schiffschen Basen sich bildeten. Ein Körper dieser Art entsteht nun wirklich, wenn man Diamidodiphenylmethan mit Phtalsäureanhydrid zusammenschmilzt. Er bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 305—306°. Die Analysenzahlen ergaben, daß von je einem Molekül Diamidodiphenylmethan zwei Moleküle Anhydrid gebunden werden. Man kann einer solchen Verbindung zwei verschiedene Namen beilegen. Entweder man sieht sie als ein Derivat des Phtalimides an



und nennt sie Diphtalimido-diphenylmethan oder man bezeichnet sie unter der Annahme asymmetrischer Substitution als ein Derivat des Phtalylchlorides



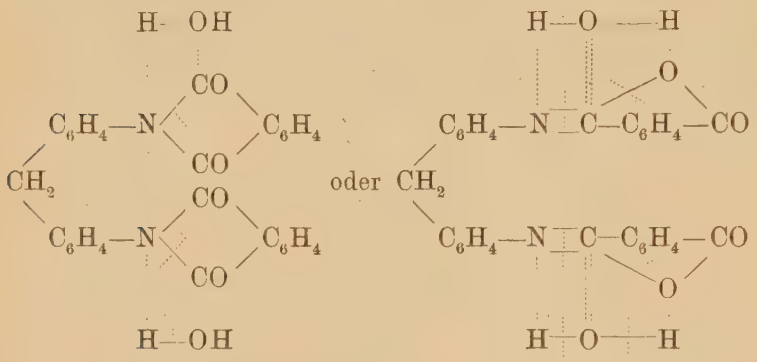
als Diphthalyl-diamidodiphenylmethan.

Die Analyse und das Verhalten des Körpers gibt hierüber keinen Aufschluß. Im folgenden werde ich mich des ersten Namens bedienen.

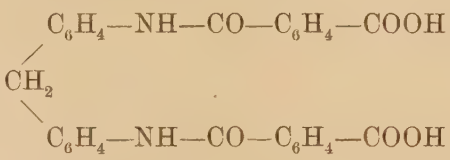
Daß indessen eine Bindung zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen und nicht zwischen Kohlenstoffatomen eingetreten ist, kann man daraus ersehen, daß die entstandene Verbindung durch Einwirkung von Alkali aufgespalten wird in Säure und Diamin, was bei einer Bindung zwischen Kohlenstoffatomen nicht möglich wäre.

Kocht man nämlich Diphtalimidodiphenylmethan kurze Zeit mit konzentrierter Kalilauge, verdünnt die Lösung und versetzt

mit Salzsäure, so fällt ein weißer Körper aus, dessen Analysenresultate zu der Zusammensetzung $C_{29}H_{22}N_2O_6$ führen. Dieser Formel entspricht ein Körper, der um 2 Moleküle Wasser reicher ist, als der ursprüngliche. Bei der Aufstellung einer Konstitutionsformel für diese Verbindung ist es gleich, ob man von der des Diphtalimidodiphenylmethans oder von der des Diphtalyldiamidodiphenylmethans ausgeht:

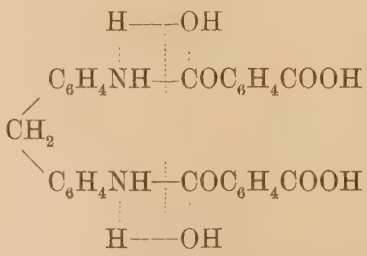


in beiden Fällen erhält man:



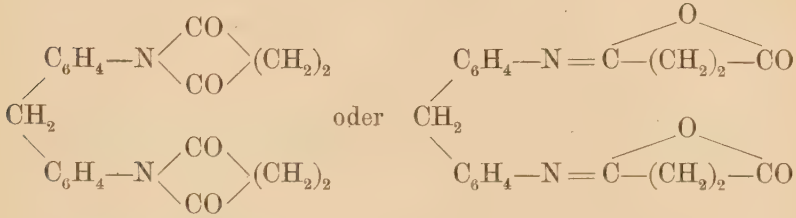
Diphtalaminsäure-diphenylmethan.

Wenn man längere Zeit (ca 7 Stunden) mit einer Lösung von Kaliumhydrat in Wasser (1 : 2) kocht, erhält man schließlich Diamidodiphenylmethan und Phtalsäure:



Eine dem Diphtalimidodiphenylmethan analog zusammengesetzte Verbindung erhält man, wenn man Diamidodiphenylmethan

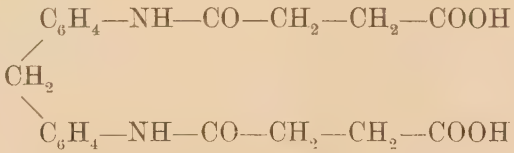
mit Bernsteinsäureanhydrid zusammenschmilzt. Es ist eine schwach gelbliche Substanz vom Schmelzpunkt 164—165°. Bei der Benennung dieses Körpers kann man ebenso, wie bei der entsprechenden Phtalsäureanhydridverbindung, entweder von dem zugehörenden Imid der Säure ausgehen, oder auch asymmetrische Substitution annehmen. Dementsprechend kommt man zu folgenden beiden Namen:



Disuccinimido-diphenylmethan oder Disuccinyl-diamido-diphenylmethan.

Auch hier werde ich im weiteren Verlauf der Arbeit die erste Bezeichnungsweise zur Benennung der Verbindung wählen.

Das Aufspalten zu dem zwei Moleküle Wasser mehr enthaltenden Körper, geht hier viel leichter vor sich. Das Disuccinimidodiphenylmethan löst sich schon in der Kälte in zwei Molekülen $\frac{n}{10}$ Kalilauge. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Ansäuern ein Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_6$ (Zersetzungspunkt 109°) aus. Die Strukturformel würde dann die folgende sein:



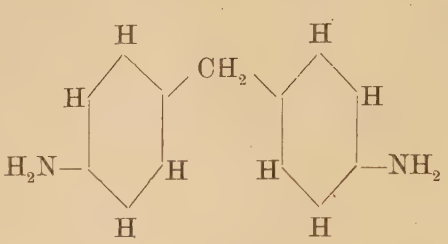
Disuccinaminsäure-diphenylmethan,

wobei es wiederum gleich ist, welche Formel man für den Ausgangskörper wählt.

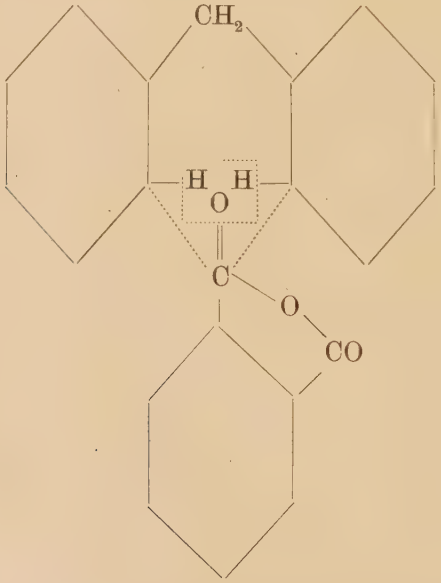
Um eine vollständige Aufspaltung in Diamidodiphenylmethan und Bernsteinsäure zu erhalten, braucht man hier wiederum nicht so konzentrierte Kalilauge anzuwenden und auch nicht so lange zu kochen.

Phtalsäureanhydrid hätte drittens noch in anderem Sinne mit Diamidodiphenylmethan reagieren können. Schreibt man

die Formel des letzteren in etwas anderer Form, als bisher, nämlich



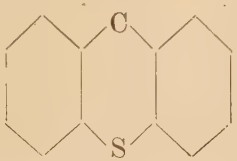
so sieht man, daß die zu dem Methankohlenstoffatom in Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatome einander sehr nahe kommen. Es schien nicht ausgeschlossen, daß die beiden an ihnen befindlichen Wasserstoffatome mit einem Sauerstoffatom (dem einer Karbonylgruppe) des Phtalsäureanhydrides zusammen als Wasser austreten, und daß das betr. Kohlenstoffatom die beiden Benzolringe verbinden könnte. Dadurch würde abermals ein Anthracenderivat entstehen:



Dahingehende Versuche wurden auch unternommen, indem das obenerwähnte Diphtalimidodiphenylmethan auf höhere Temperatur oder auch Diamidodiphenylmethan und Phtalsäureanhydrid (1 : 1) mit und ohne Chlorzink weniger und stärker erhitzt wurde. Der

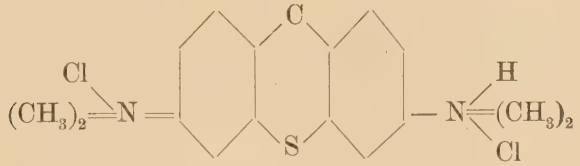
entstehende Körper war aber nicht analysenrein zu erhalten. Es resultierte eine Substanz, die zwar schon unter 200°, aber stets unscharf schmolz. Auch die Verbrennungszahlen waren so uneinheitlich, daß man aus ihnen keinen Schluß auf irgend eine Verbindung ziehen konnte. Es ist wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Körper, die sich alle nur in Amylalkohol lösen und aus diesem in regelloser Weise ausfallen.

Die letzten Versuche, die beiden Benzolkerne durch ein zweites Kohlenstoffatom zu einem Anthracenring zu vereinigen, hatten zwar zu keinem eindeutigen Resultat geführt, sie legten aber den Gedanken nahe, zum Schluß noch zu untersuchen, ob sich vielleicht ein anderes Element, z. B. ein Schwefelatom, als Bindeglied zwischen die beiden Ringe einfügen ließe; man würde dadurch ein Tioxanthenderivat erhalten:



Ähnliche Versuche sind schon früher mit der Tetramethylverbindung des Diamidodiphenylmethans gemacht worden, zuerst von Wallach.[1]) Er erhielt aber beim Zusammenschmelzen beider durch Eingriff des Schwefelatomes in die Methylengruppe das Tetramethylthiobenzophenon.

Dann nahmen Biehringer und Topaloff[2]) den Gedanken wieder auf. Sie ließen den Schwefel in gelöster Form (als Lösung von Schwefelsesquioxyd in rauchender Schwefelsäure) auf das Tetramethyldiamidodiphenylmethan einwirken und kamen zu dem Thiopyronin:

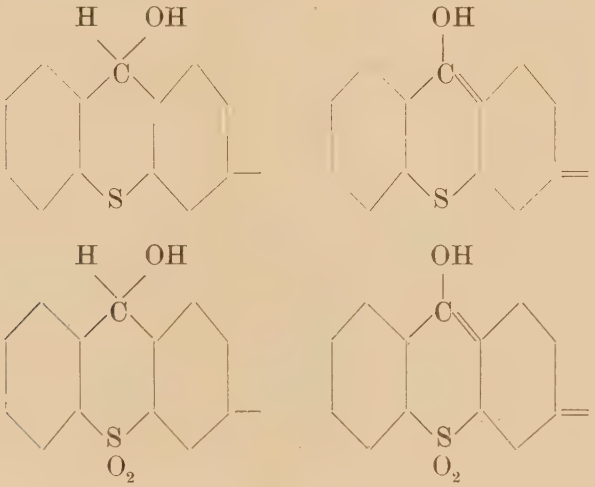


Auch Diamidodiphenylmethan ist schon früher von Thauß[3]) mit Schwefel zusammengeschmolzen worden. Er erhielt dabei

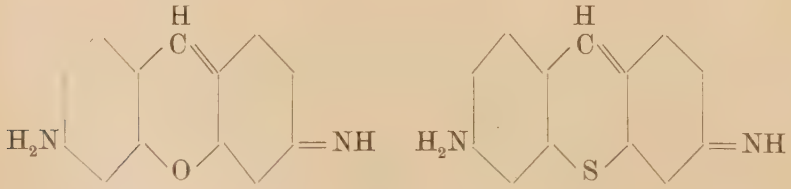
[1]) Annalen (1890) **259** 302.
[2]) J. pr. Ch. 1902 [2] **65** 499.
[3]) D.R.P. Kl. 22, 80223 v. 5. V. 1894.

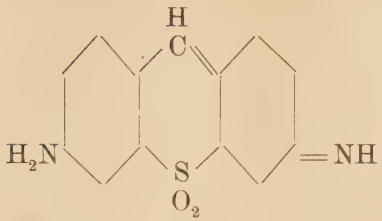
eine „Thiobase“, von der er annimmt, daß der Schwefel auch auf eine Amidogruppe substituierend eingewirkt habe. Über Versuche zur genaueren Ermittelung der Konstitution gibt er nichts an.

Bei den Versuchen, die ich angestellt habe, um durch Schwefel in der angegebenen Weise die Kerne des Diamidodiphenylmethans zu vereinigen, verwendete ich, wie Biehringer und Topaloff, eine Lösung von Schwefelsesquioxyd in rauchender Schwefelsäure. Dabei konnte, wie bei dem Tetramethyldiamidodiphenylmethan ein Schwefelatom oder aber ein Sulfonrest eingeführt werden und außerdem konnte, da rauchende Schwefelsäure als Oxydationsmittel zu wirken vermag, auch eine Oxydation der $=CH_2$-Gruppe zu einer $=CHOH$- oder zu einer $=C(OH)_2$-Gruppe stattfinden, sodaß Körper entstanden, deren Formeln den folgenden Schemen entsprechen würden:



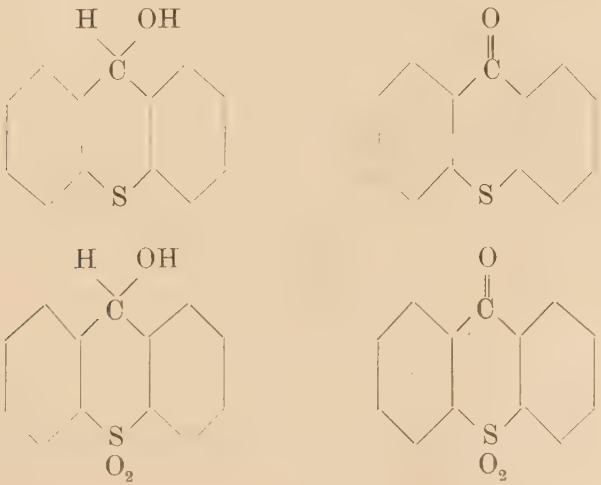
Die Amidoverbindungen solcher Körper sollten nach aller Analogie Wasser abspalten und Farbstoffcharakter haben. Man kann sie als nichtmethylierte Pyronine auffassen, in denen das die beiden Kerne verbindende Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom oder eine Sulfongruppe ersetzt ist:





Solche Körper scheinen wirklich bei der Behandlung des Diamidodiphenylmethans mit Schwefelsesquioxydlösung entstanden zu sein. Es wurden nämlich als Hauptverbindungen zwei intensiv gefärbte Substanzen erhalten. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich und daher vielleicht nicht die einfachen, sondern polymere Verbindungen. Weiterhin sind sie wahrscheinlich nicht einheitlich, sondern Gemische verschiedener Körper, die sich wegen ihrer gleichen Löslichkeitsverhältnisse vorläufig nicht von einander trennen ließen. Infolge ihrer Unlöslichkeit konnten sie nicht durch Kristallisation gereinigt werden, vielmehr ließen sie sich nur dadurch von Beimengungen trennen, daß man sie mit einem Lösungsmittel für die vermeintlichen Verunreinigungen auskochte.

Die Analysenergebnisse aller der verschiedenen Produkte differieren auch unter sich bedeutend, sodaß meistens keine sicheren Schlüsse auf Verbindungen bestimmter Zusammensetzung gezogen werden können. Man muß sie daher, wie ich schon gesagt habe, als Gemische verschiedener Substanzen auffassen. Als Schemata für Formeln kann man die folgenden aufstellen:



Außerdem kann man sich in jedem dieser Schemen noch Wasserstoffatome durch Sulfonsäurereste ersetzt denken.

Für keines der vier Produkte, die aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnten, war es möglich, mit absoluter Sicherheit eine Formel aufzustellen, die einer der erwähnten Typen entsprechen würde. Aus diesem Grunde habe ich die einzelnen Verbindungen mit Buchstaben (A, B, C, D) bezeichnet, damit ich leicht auf sie zurückweisen kann, ohne ihnen bestimmte Namen erteilen zu müssen.

Ein Körper (A) scheidet sich beim Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser aus den sauren Mutterlaugen direkt aus. Sein Aussehen ist je nach der Arbeitsweise verschieden. Wenn man die Temperatur der Schwefelsesquioxydlösung beim Eintragen des Diamidodiphenylmethans über 40° steigen läßt, scheidet sich A als rote Masse (A I) ab, während es, wenn man die Temperatur unter 40° hält, schön bronzegrün schimmert (A II). Ob diese beiden (A I und A II) dieselbe Verbindung darstellen, konnte durch die Analyse nicht entschieden werden, da sowohl für A I höhere, als auch für A II niedere Kohlenstoffzahlen gefunden wurden. Wenn beide Körper dieselbe Verbindung wären, könnte man annehmen, daß nur die Verunreinigungen bei A I andere sind als bei A II, Verunreinigungen, die aber von beiden den angewandten Lösungsmitteln gegenüber festgehalten werden. Dagegen spricht aber der Umstand, daß man A II sehr leicht in A I überführen kann. Löst man A II in konzentrierter Schwefelsäure und trägt diese Lösung in Wasser ein, so scheidet sich A stets in Form von A I aus der Lösung aus. Vielleicht kann man die Temperatur von ca. 40° als einen Übergangspunkt von A II in A I annehmen, soweit die Lösung in rauchender Schwefelsäure in Frage kommt; in trocknem Zustande kann man A II unbeschadet auf 100° und darüber erhitzen.

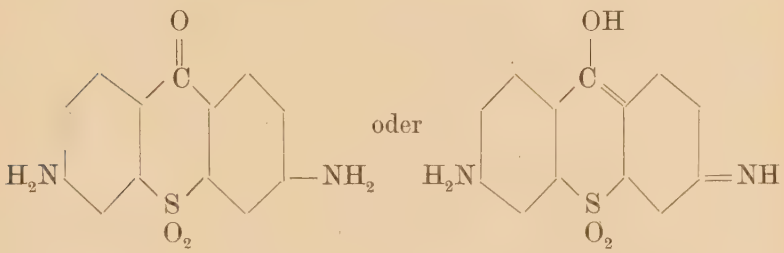
Der Körper A ist wahrscheinlich keine Sulfosäure, sondern ein Phenol oder eine Pseudosäure; er ist, wenn auch sehr schwer, in Natronlauge löslich, aber nicht mit roter, sondern mit schmutziggrüner Farbe. Aus der Lösung kann man durch Behandeln mit Salzsäure wieder einen roten Körper erhalten, der allerdings bei der Analyse nicht dieselben Resultate liefert wie das Ausgangsmaterial.

Man darf nach dem Aussehen und Verhalten von A annehmen, daß die Verbindung nicht der einfachen Formel entspricht, sondern daß in ihr ein Polymeres vorliegt. Die von A ablaufende, stark rotgefärbte Mutterlauge scheidet auf Zusatz von Ammoniak eine rote Substanz *B* ab; gleichzeitig tritt ein sehr intensiver, dem Pyridin ähnlicher Geruch auf, der von einem Körper D herrührt.

D ist isoliert worden, aber es entsteht von ihm so wenig,

daß er nicht weiter untersucht werden konnte, es war mir nur möglich festzustellen, daß er sich in Säuren löst und daß die Lösung seines salzsauren Salzes keinen Geruch mehr aufweist. Man muß ihn deshalb als eine Base ansprechen.

Die Substanz *B* läßt sich durch Toluol in die zwei Bestandteile B und C zerlegen. B ist unlöslich und rot, während C in Lösung geht und farblos ist. Da B selbst sich auf keine Weise reinigen ließ, wurde sein pikrinsaures Salz hergestellt. Aber auch dieses konnte nicht umkristallisiert werden und wurde deshalb ohne weitere Reinigung analysiert. Die Analysenzahlen waren zwar nicht ganz einheitlich, sie deuten aber auf eine Verbindung $C_{32}H_{28}N_7S_2O_{13}$ hin. Man kann sie daher ansehen als eine Vereinigung von einem Molekül Pikrinsäure mit zwei Molekülen eines Körpers $C_{13}H_{10}N_2SO_3$ und kann diesem eine der folgenden Strukturformeln zuerteilen:



Da auch hier, wie bei allen durch Behandeln des Diamidodiphenylmethans mit Schwefel entstandenen Produkten die Analysenzahlen schwanken, so gebe ich die Formeln mit allem Vorbehalt. Nicht unmöglich ist es, daß auch in diesem Körper eine polymere Verbindung vorliegt.

C ist farblos; es ist, wie schon erwähnt, in Toluol löslich und läßt sich aus diesem umkristallisieren. Von ihm habe ich zwar übereinstimmende Analysen erhalten, aber wenn man aus ihnen die Atomquotienten berechnet, kommt man zu folgendem Verhältnis. Auf

1 Atom Schwefel kommen
13,7 „ Kohlenstoff,
14,2 „ Wasserstoff,
2,4 „ Stickstoff,
1,6 „ Sauerstoff.

Das entspräche nach dem Abrunden der Zahlen einer Verbindung von der Formel $C_{14}H_{14}N_2SO_2$; man hätte also ein Kohlen-

stoffatom mehr darin, als man erwarten dürfte; denn Diamidodiphenylmethan hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}N_2$. Vielleicht darf man annehmen, daß ein Teil des Diamidodiphenylmethans unter dem Einfluß der rauchenden Schwefelsäure aufgespalten worden ist und daß ein dadurch freigewordenes C-Atom in irgend einer Form in das Molekül der Verbindung eingetreten ist. Es könnten auch zwei Reste $=C-C_6H_4NH_2$ zu der Verbindung mit vierzehn Kohlenstoffatomen zusammengetreten sein.

B. Experimenteller Teil.

Darstellung des Diamidodiphenylmethans.

Das Diamidodiphenylmethan wurde nach den Angaben von Eberhardt und Welter[1]) aus dem Methylendiphenyldiimid hergestellt. Dieses letztere wird in sehr guter Ausbeute nach Eibner[2]) erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von (2 Mol.) Anilin (25 g im Liter) bei ca. 5° mit der berechneten Menge (1 Mol.) Formaldehyd unter kräftigem Rühren oder Schütteln versetzt. Dabei fällt es nach einigen Sekunden in schönen, weißen, kristallinischen Flocken aus, die sich während eines mehrstündigen Stehens gut absetzen. Das getrocknete Produkt wird dann nach Eberhardt und Welter[1]) mit 4 Mol. Anilin und 2 Mol. konzentrierter Salzsäure ca. 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, die Lösung dann alkalisch gemacht und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Dabei scheidet sich das Diamidodiphenylmethan in der Wärme bisweilen an der Oberfläche als ein dunkelgefärbtes Öl ab, das beim Erkalten am Boden zu einem braunen Kuchen erstarrt. Eberhardt und Welter reinigten dieses Öl nun durch fraktionierte Fällung seiner salzsauren Lösung. Diese Art der Reinigung ist ziemlich langwierig und bedarf einer öfteren Wiederholung, ehe man die Basis einigermaßen farblos erhält. Beim Umlagern und vor allem wahrscheinlich beim Abblasen in alkalischer Lösung verharzt ein beträchtlicher Teil und dieses Harz reißt beim Ausfällen einen großen Teil des Diamidodiphenylmethans mit nieder So mußten die Harze immer von neuem gelöst und gefällt werden.

Daher wurde die Reinigung schließlich folgendermaßen vorgenommen. Die rohe Base, wie sie sich nach dem Behandeln mit Wasserdampf fest ausscheidet, wird noch einmal unter Wasser geschmolzen, um ev. Spuren von Alkali zu beseitigen, das dann wieder erstarrte Produkt, gut von Wasser befreit, in der 10 bis 15 fachen Menge Alkohol gelöst und diese Lösung mit der be-

[1]) B. (1894) **27** 1810.
[2]) A. (1892) **302** 349.

rechneten Menge (2 Mol.) Benzaldehyd[1]) versetzt. Nach kurzem Stehen scheiden sich schöne, nur schwach gefärbte Blättchen (Fp. 125°) aus, während die Mutterlaugen dunkelbraun gefärbt sind. Aus dieser Benzylidenverbindung ist die freie Base sehr leicht zu erhalten. Wenn man sie nämlich mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) Salzsäure versetzt und den abgespaltenen Benzaldehyd mit Wasserdampf abtreibt, kann man aus der zurückgebliebenen, hellgelben Lösung das Diamidodiphenylmethan ausfällen und erhält es so als ein ziemlich weißes Produkt. Sollte es doch etwas gelblich gefärbt sein, so kristallisiert man es aus Petrolbenzin (Sp. 110°—130°) um und bekommt dann fast farblose Kristalle, die zunächst an der Luft und schließlich in einem mit Paraffin beschickten Exsikkator unter vermindertem Druck getrocknet werden. Das Diamidodiphenylmethan oxydiert sich, wenn es dem Sonnenlicht ausgesetzt ist, außerordentlich leicht auch im luftverdünnten Raume, sodaß es ratsam ist, es stets in braunen Glasgefäßen zu trocknen und aufzubewahren.

Die ebenerwähnte Benzylidenverbindung hat schon J. Gram[1]) als schöne, glänzende, farblose Kristallblätter beschrieben, ohne etwas über ihre anderen Eigenschaften anzugeben. Daher stellte ich wenigstens einige Löslichkeitsversuche an und fand, daß die Verbindung in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Benzin (110°—130°), Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, auch in Schwefelkohlenstoff, besonders in der Hitze, ziemlich leicht löslich ist; nur in Xylol und leicht siedendem Petroläther ist sie schwerer löslich.

Ebenso wie die Benzaldehyd- und Acetylverbindungen dienen sehr häufig die Verbindungen, die Basen mit Salicylaldehyd[2]) eingehen, zur Reinigung oder zur Charakterisierung der Basen. Daher versuchte ich, auch dieses Derivat vom Diamidodiphenylmenthan herzustellen. Ich löste es in Alkohol und gab die berechnete Menge (2 Mol.) Salicylaldehyd dazu. Nach sehr kurzer Zeit schieden sich schöne, gelbe Kristalle aus, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol bei 204° schmolzen. Bei einer Stickstoffbestimmung lieferten

0,2055 g Substanz bei 755 mm Druck und 12° C 12,0 ccm Gas.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O$:	für $C_{27}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden:
N = 9,27	6,90	6,89.

Danach zu urteilen, vereinigen sich ein Molekül Diamidodiphenylmethan mit zwei Molekülen Salicylaldehyd unter Austritt von

[1]) B. (1892) **25** 302.
[2]) Hencke, A. (1889) **255** 189; Jacobson, A. (1895) **287** 135.

zwei Molekülen Wasser, genau wie es Gram für die Benzaldehydverbindung festgestellt hat.

Die Salicylaldehydverbindung ist löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und unlöslich in Äther und leicht siedendem Petroläther. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, spaltet sie sich wieder in Base und Aldehyd.[1])

I. Versuche Diamidodiphenylmethan mit o-Nitrophenol zu kondensieren,

a) mit konzentrierter Schwefelsäure.

1. Einwirkung von Diamidodiphenylmethan, o-Nitrophenol und Schwefelsäure aufeinander.

Wenn man 5 g der Base in 3,5 g konzentrierter Schwefelsäure löst und dazu eine Lösung von 7 g o-Nitrophenol in 40 g Säure bringt, so verschwindet nach ca. vierundzwanzigstündigem Stehen der Geruch nach o-Nitrophenol ziemlich; erwärmt man das Gemisch nun noch $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbade, so verschwindet er vollkommen. Gießt man darauf die Lösung in 250 ccm kaltes Wasser, so scheiden sich beim Erkalten schöne, gelbe Kristalle aus, die sich leicht aus Wasser umkristallisieren lassen.

Außer im Wasser ist diese Substanz nur in Methyl- und Äthylalkohol löslich: in den übrigen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton u. a. m. ist sie unlöslich.

Verbrennungen ergaben folgende Resultate:

I.	0,1537 g	Substanz	lieferten	0,2618 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
II.	0,1540 „	„	„	0,2623 „ CO_2 „ 0,0592 „ H_2O.
III.	0,2145 „	„	„	bei 22.5° C und 751,0 mm Druck 16,6 ccm Stickstoffgas.
IV.	0,2040 „	„	„	bei 21,5° C und 748,5 mm Druck 15,7 ccm Stickstoffgas.
V.	0,1178 „	„	„	0,0816 g $BaSO_4$ = 0,0112 g S.

[1]) Ein großer Teil des für diese Arbeit verwendeten Diamidodiphenylmethans wurde mir in liebenswürdigster Weise von der „Badischen Anilin- und Sodafabrik“, Ludwigshafen zur Verfügung gestellt. Ich sehe mich deshalb veranlaßt, der Firma auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_{12}N_4S_2 + {}^1/_2 H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C	46,51	46,45	46,45	—	—	—
H	4,03	4,42	4,33	—	—	—
N	8,68	—	—	8,64	8,60	—
S	9,91	—	—	—	—	9,51
O	30,87					

Anfangs wußte ich mit diesen Analysenergebnissen nichts anzufangen. Bei der weiteren Untersuchung der Eigenschaften dieses Körpers, stellte sich heraus, daß man beim Erwärmen mit Alkali die leicht erkennbaren Kristalle des Diamidodiphenylmethans und außerdem eine ziemlich stark rot gefärbte Lösung erhielt. Dies führte zu der Vermutung, daß o-Nitrophenol schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert worden war.

Da sich in der Literatur darüber keine Angaben fanden, vielmehr gesagt wurde[1]), um o-Nitrophenol zu sulfonieren, müsse man es mit rauchender Schwefelsäure erhitzen, stellte ich zunächst dahingehende Versuche an.

2. Einwirkung von Schwefelsäure auf o-Nitrophenol allein.

5 g o-Nitrophenol wurden in 50 g Schwefelsäure (konz.) gelöst und 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Der Geruch nach dem o-Nitrophenol verschwand dabei vollkommen. Nun goß ich in kaltes Wasser und gab (nach Kekulé[1]) geschlämmtes Bariumkarbonat dazu.

Je nach der Menge Bariumkarbonat, die man zusetzt, erhält man entweder das saure Bariumsalz, oder das neutrale. Gibt man Karbonat zu, bis die Farbe der Lösung aus gelb in rot umschlägt, so erhält man beim Eindampfen der filtrierten Lösung das saure Salz:

$$\left(C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right)_2 Ba;$$

gibt man dagegen Karbonat zu bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr zu beobachten ist, so erhält man das neutrale Salz von der Formel:

$$C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}Ba.$$

[1]) Kekulé, Zeitschrift für Chemie 1867, 641.

a) Das saure Salz, erhalten aus der nicht vollständig neutralisierten Lösung, kristallisiert mit 1 Molekül Wasser in gelben Kristallen.

I. 0,2550 g Substanz lieferten 0,0082 g H_2O und 0,1005 g $BaSO_4$.
II. 0,3953 „ „ „ 0,0125 „ H_2O „ 0,1561 „ $BaSO_4$.

Berechnet für $\left(C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right)_2Ba \cdot H_2O$:

		Gefunden: I.	II.
H_2O	3,05	3,21	3,16
Ba	23,18	23,17	23,22

b) Das neutrale Salz. Beim Einengen der Lösung, die mit überschüssigem Bariumkarbonat versetzt ist, scheiden sich rote Kristalle und zwar mit 1 Molekül Wasser aus. Die Analysen ergaben:

I. 0,2756 g Substanz gaben 0,1731 g $BaSO_4$.
II. 0,2962 „ „ „ 0,1854 „ $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}Ba \cdot H_2O$:

		Gefunden: I.	II.
Ba	36,72	36,85	36,80

Beim Versetzen jener Lösung mit Alkohol schieden sich ebenfalls Kristalle aus, jedoch mit 2 Molekülen Wasser.

I. 0,1590 g Substanz ergaben 0,0949 g $BaSO_4$.
II. 0,1708 „ „ „ 0,1018 „ $BaSO_4$.
III. 0,2133 „ „ „ 0,1286 „ $BaSO_4$ und 0,0207 g H_2O.
IV. 0,2250 „ „ „ 0,1356 „ $BaSO_4$ „ 0,0218 „ H_2O.

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}Ba \cdot 2H_2O$:

		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
H_2O	9,26	—	—	9,70	9,69
Ba	35,13	35,09	35,05	35,54	35,43

3. Aufspaltung des unter 1. erhaltenen Körpers.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g von dem unter 1. beschriebenen Körper mit 9 g Bariumkarbonat und ca. 400 g Wasser gekocht, nach dem Erkalten filtriert und die orangerote Lösung eingeengt. Dabei schieden sich rote Kristalle aus, die auf ihren Wasser- und Bariumgehalt hin untersucht wurden.

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}Ba \cdot H_2O$:

		Gefunden:	
H_2O	4.83	4,83	4,66
Ba	36,82	36,69	36,86

Da sich in dem Rückstand außer überschüssigem Bariumkarbonat und dem Hauptanteil des neutralen Bariumsalzes das

Diamidodiphenylmethan finden mußte, wurde er mit Äther ausgekocht und der Äther verdampft. Die zurückgebliebenen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt des Diamidodiphenylmethans (88—89°).

Der nach dem Ausziehen mit Äther verbleibende Rückstand wurde mit Schwefelsäure behandelt, die überschüssige Säure sofort mittels Bariumhydroxyd entfernt, das klare Filtrat mit Barytwasser versetzt und auf dem Wasserbade eingeengt. Die roten Kristalle, die sich dabei ausschieden, stimmten im Wasser- und Bariumgehalt mit dem oben erwähnten nicht überein, stimmten aber auf ein Salz, das $1^1/_6$ H_2O enthält.

I. 0,2896 g Substanz gaben 0,0165 g H_2O und 0,1785 g $BaSO_4$.
II. 0,2313 „ „ „ 0,0128 „ H_2O „ 0,1433 „ $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}O\\SO_3\end{matrix}Ba \cdot 1^1/_6 H_2O$:

		Gefunden: I.	II.
H_2O	5,60	5,69	5,53
Ba	36,53	36,24	36,42

Berechnet man den Bariumgehalt auf das wasserfreie Salz, so stimmen die Analysen mit der Theorie überein.

I. 0.2731 g Substanz gaben 0,1785 g $BaSO_4$.
II. 0,2185 „ „ „ 0,1433 „ $BaSO_4$.

		I.	II.
Berechnet: Ba	38,71	Gefunden: 38,41	38,53

Es kann also angenommen werden, daß das Salz mit $1^1/_6$ Molekül Wasser ein Gemisch aus den Salzen mit ein und zwei Molekülen Wasser ist.

Spaltet man statt mit Bariumkarbonat mit (4 Molekülen) Natronlauge und dampft die von dem ausgeschiedenen Diamidodiphenylmethan befreite rote Lösung ein, so erhält man schöne rote Kristalle des neutralen Salzes, die der Formel

$$C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}ONa\\SO_3Na\end{matrix} \cdot 3\,H_2O$$

entsprechen.

I. 0,9516 g Substanz lieferten bei 130° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,1591 g.
II. 0,6126 g Substanz lieferten bei 130° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,1024 g.

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)\begin{matrix}ONa\\SO_3Na\end{matrix} \cdot 3H_2O$:

		Gefunden: I.	II.
H_2O	17,03	16,72	16,71

0,7913 g bei 130° getrocknete Substanz wurden mehrere Male mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich mit Salpetersäure vorsichtig abgeraucht. Es wurden 0,4261 g Na_2SO_4 erhalten.

1 Molekül o-nitrophenolsulfonsaures Natrium liefert 1 Molekül Na_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_3(NO_2)\langle^{ONa}_{SO_3Na}$:		Gefunden:
Na	17,49	17,44.

b) mit Chlorzink.

Da die konzentrierte Schwefelsäure auf das o-Nitrophenol einwirkte und durch die Salzbildung zwischen der Phenolsulfosäure und dem Diamidodiphenylmethan eine Kondensation unmöglich wurde, versuchte ich mit Hilfe von Chlorzink eine Verbindung beider Körper zu bewerkstelligen.

Beim Erhitzen von 2 g Diamidodiphenylmethan und 3 g o-Nitrophenol mit 2 g Chlorzink auf dem Wasserbade oder bis 130—140° im Metallbade geht keine Veränderung vor sich; man erhält die Ausgangsmaterialien immer zurück. Wurde bis auf 240° erhitzt, so ging offenbar eine Reaktion vor sich, denn die Ausgangsmaterialien waren verschwunden, aber mit den entstandenen Produkten war nichts anzufangen, weil sie immer nur in Form von Harzen auftraten, aus denen sich keine wohlcharakterisierten Verbindungen abscheiden ließen.

II. Versuche, Diamidodiphenylmethan mit *a*-Nitroso-*β*-Naphtol zu kondensieren,

a) mit Kondensationsmittel (H_2SO_4).

1 g Diamidodiphenylmethan wurde mit 0,9 g *a*-Nitroso-*β*-Naphtol und 15 g Schwefelsäure 5—45 Stunden in der Kälte oder auch im Wasserbade stehen gelassen und dann in die dreifache Menge Wasser gegossen. Beim Erkalten schied sich ein schwarzer Körper aus, der aus Wasser umkristallisiert bei 107—109° C schmolz; er muß daher als zurückgewonnenes *a*-Nitroso-*β*-Naphtol angesehen werden. Aus dem Filtrat wurde mit Barytwasser die überschüssige Schwefelsäure beseitigt und aus der Lösung wurde dann eine Substanz gewonnen, die in schönen Blättchen kristallisierte und bei 88—89° schmolz. Sie war unzweifelhaft Diamidodiphenylmethan.

b) ohne Kondensationsmittel.

Bringt man (1 Mol.) Diamidodiphenylmethan und (2 Mol.) α-Nitroso-β-Naphtol in einem Becherglas in ein Kochsalzbad und erhitzt dieses zum Sieden, so schmelzen die beiden Körper zunächst zusammen; allmählich tritt Blasenentwicklung ein, die immer stürmischer wird. Schließlich wird eine grünlichblaue Wolke ausgestoßen und die Reaktion ist beendet. Dies scheint unter sehr starker Wärmeentwicklung vor sich zu gehen.

Bei dieser Kondensation entweicht Ammoniak. Um es nachzuweisen, wurde eine Kondensation in einem Erlenmeyer'schen Kolben vorgenommen und die sich entwickelnden Gase, die feuchtes Curkumapapier bräunten, durch verdünnte Salzsäure geleitet, die Lösung eingeengt und mit Platinchlorid versetzt. Das Ausscheiden gelber Kristalle zeigte die Anwesenheit von Ammonsalzen an.

Außerdem spaltet sich bei dieser Reaktion Wasser ab, denn bei dem obenerwähnten Versuche im Kölbchen setzten sich an seinem oberen Ende und im Kühler Wassertropfen ab. Ein weiterer Anhalt für die Art der gefärbten Gase ist nicht vorhanden.

Das unflüchtige Produkt, welches bei dieser Kondensation entsteht, ist ein schwarzer, amorpher Körper, der sich in Wasser, Benzin, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff gar nicht, in Methyl- und Äthylalkohol wenig und nur in Phenol und Benzol etwas reichlicher, aber immer noch sehr wenig löst. Natronlauge, Eisessig, Essigsäureanhydrid und verdünnte und konzentrierte Mineralsäuren lösen ihn ebenfalls nicht, nur konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn glatt auf; aus dieser Lösung läßt er sich durch Zusatz von Wasser wieder ausscheiden.

Es scheint kein einheitlicher Körper zu sein, denn die Verbrennungen ergaben untereinander abweichende Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff, sobald es sich um die Produkte zweier verschiedener Kondensationen handelte, während die Zahlen für Körper aus einer Kondensation übereinstimmten.

Die Verbindung wurde, da sie sich nicht durch Umkristallisieren reinigen ließ, nur im Soxhlet'schen Apparat mit Chloroform ausgezogen. So behandelt, ergab sie bei der Verbrennung folgende Resultate:

I. 0,1835 g Substanz gaben 0,5348 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.
II. 0,2009 „ „ „ 0,5835 „ CO_2 „ 0,0795 „ H_2O.
III. 0,3512 „ „ „ bei 22° unter 745 mm Druck 32,7 ccm Gas.
IV. 0,1660 „ „ „ „ 23° „ 756 „ „ 15,2 „ „ .

Berechnet für $C_{36}H_{24}N_4O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	79,41	79,45	79,21	—	—
H	4,41	4,37	4,39	—	—
N	10,29	—	—	10,32	10,27
O	5,89	—	—	—	—

Eine Konstitutionsformel für einen Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{24}N_4O_2$ läßt sich ohne genauere Kenntnis über den Verlauf der Reaktion nicht aufstellen.

III. Über ein Kondensationsprodukt von Diamidodiphenylmethan mit Bernsteinsäureanhydrid.

a) Herstellung des Disuccinimidodiphenylmethans.

Erhitzt man 3 g (1 Mol.) Diamidodiphenylmethan mit ca. 3 g (2 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid im Metallbad bis auf ca. 175°, so schmelzen die beiden Körper zu einer dunkelbraunen, zähflüssigen Masse zusammen. Dabei entweicht unter heftiger Blasenentwicklung Wasser, das man auf einem kalten, über das Gefäß gehaltenen Gegenstand kondensieren kann. Beim Erkalten erstarrt die Masse glasig und bildet nach dem Zerkleinern ein hellbraunes Pulver, das aus Xylol umkristallisiert, fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 164—165° liefert.

Bei den Verbrennungen wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1890 g Substanz gaben 0,4824 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.
II. 0,2197 „ „ „ 0,5605 „ CO_2 „ 0,0994 „ H_2O.
III. 0,2097 „ „ „ bei 16° C unter 763,0 mm Druck 14,1 ccm Gas.
IV. 0,2176 „ „ „ „ 19° C „ 765,5 „ „ 14,8 „ „ .

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	69,61	69,61	69,42	—	—
H	4,97	4,90	5,06	—	—
N	7,73	—	—	7,87	7,89
O	17,69	—	—	—	—

Daraus ergibt sich, daß sich die beiden Körper unter Austritt zweier Moleküle Wasser vereinigt haben und zwar 1 Molekül der Base mit 2 Molekülen des Anhydrids.

Die Substanz löst sich schon in 2 Molekülen Natronlauge auf. Diese Lösung ist aber nicht sehr beständig, sie bräunt sich schon bei kurzem Stehen an der Luft. Beim Versetzen mit Salzsäure fällt aus ihr ein weißer, amorpher Körper aus, der bei 225° schmilzt (siehe nächsten Abschnitt).

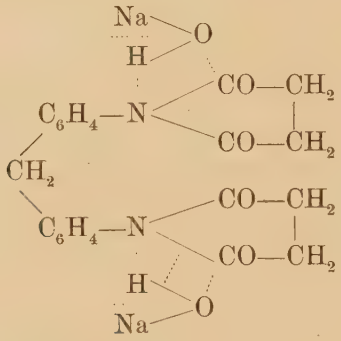
Mit Salzsäure, ebenso mit Natronlauge, läßt er sich bei längerem Erhitzen vollkommen in seine Ausgangsmaterialien (Bernsteinsäureanhydrid und Diamidodiphenylmethan) spalten.

b) Spaltung des Disuccinimidodiphenylmethans

1. unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser.

Wie schon erwähnt, löst sich das Disuccinimidodiphenylmethan in Natronlauge auf und aus dieser Lösung läßt sich durch Salzsäure ein weißer Körper abscheiden.

Beim Lösen nimmt das Disuccinimidodiphenylmethan die Elemente zweier Moleküle Natriumhydroxyd auf und geht in das Natriumsalz einer Aminsäure über:



Beim Behandeln seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure fällt die freie Säure aus.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1747 g Substanz lieferten 0,4037 g CO_2 und 0,0918 g H_2O.
II. 0,1589 „ „ „ 0,3690 „ CO_2 „ 0,0801 „ H_2O.
III. 0,1980 „ „ „ bei 19° unter 746 mm Druck 12,6 ccm Gas.

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_6$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	63,32	63,04	63,31	—
H	5,53	5,89	5,65	—
N	7,03	—	—	7,18
O	24,12	—	—	—

Die Verbindung schmilzt so, wie sie durch Salzsäure ausfällt, nur mit Wasser aufgeschlämmt und gewaschen, bei 225°. Reinigen läßt sie sich nicht durch Umkristallisieren, weil sie sich in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel löst. Wird Alkohol als solches angewendet, so scheiden sich die Kristalle des Disuccinimidodiphenylmethans vom Schmelzpunkt 164—165° aus.

Auch wenn man die Verbindung im Metallbade einige Zeit bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzt, geht sie unter Wasserabgabe in den wasserärmeren Körper vom Schmelzpunkt 164—165° über.

2. unter Aufnahme von 4 Molekülen Wasser.

Kocht man Disuccinimidodiphenylmethan längere Zeit (mehrere Stunden) mit 10%iger Kalilauge, so spaltet es sich vollständig in Diamidodiphenylmethan und Bernsteinsäure. Diese Aufspaltung wurde auch einigermaßen quantitativ verfolgt. Das Diamidodiphenylmethan muß sich ja aus der alkalischen Lösung abscheiden und läßt sich, durch ein gewogenes Filter filtriert, dem Gewichte nach bestimmen. Die Bernsteinsäure kann man als Bariumsalz in alkoholischer Lösung ziemlich quantitativ niederschlagen. Auf 1 Molekül Disuccinimidodiphenylmethan erhält man 2 Moleküle Bariumsuccinat, die sich in 2 Moleküle Bariumsulfat überführen lassen.

Zu dieser Analyse wurden 0,95 g Disuccinimidodiphenylmethan angewendet. Es wurde ca. 7 Stunden mit 10%iger Kalilauge gekocht und nach dem Erkalten die Hauptmenge des Alkalis durch Salzsäure abgestumpft. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und wogen 0,51 g. Sie zeigten den Schmelzpunkt 88°, waren also sicher Diamidodiphenylmethan. Die Lösung wurde, nachdem sie etwas eingeengt war, heiß mit Chlorbarium und dann in der Kälte mit absolutem Alkohol versetzt. Die weißen Kristalle wurden auf einem quantitativen Filter gesammelt, dieses im Platintiegel verascht und mit Salpetersäure abgeraucht. Dann erst wurde der Niederschlag dazugebracht und mit Salpeter- und Schwefelsäure abgeraucht und geglüht. Es hinterblieb 1,15 g Bariumsulfat. Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Theorie überein.

Berechnet für 0,95 g Substanz:		Gefunden:
Diamidodiphenylmethan	0,52 g	0,51 g
Bariumsulfat	1,22 g	1,15 g.

IV. Über ein Kondensationsprodukt von Diamidodiphenylmethan mit Phtalsäureanhydrid.

a) Herstellung des Diphtalimidodiphenylmethans.

Eine neue Verbindung, die der unter III a erhaltenen analog zusammengesetzt ist, erhält man, wenn man 5 g (1 Mol.) Diamidodiphenylmethan und 8 g (ca. 2 Mol.) Phtalsäureanhydrid im

Metallbad bei 220° zusammenschmilzt. Auch hier ist eine heftige Blasenentwicklung zu bemerken und die Schmelze erstarrt ebenfalls zu einer dunkelbraunen, glasigen Masse. Aus Xylol läßt sie sich umkristallisieren und es werden sehr schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 305—306° erhalten, deren Elementaranalysen folgende Zahlen liefern:

I. 0,1982 g Substanz gaben 0,5499 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.
II. 0,1930 „ „ „ 0,5360 „ CO_2 „ 0,0685 „ H_2O.
III. 0,1939 „ „ „ 0,5390 „ CO_2 „ 0,0681 „ H_2O.
IV. 0,2200 „ „ „ bei 18,0° unter 760,0 mm Druck 12,4 ccm Gas.
V. 0,1904 „ „ „ „ 18,5° „ 733,0 „ „ 11,2 „ „ .

Berechnet für $C_{29}H_{28}N_2O_4$:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	75,98	75,67	75,74	75,80	—	—
H	3,93	3,98	3,98	3,94	—	—
N	6,13	—	—	—	6,51	6,53
O	13,96	—	—	—	—	—

Es haben sich also auch hier Diamidodiphenylmethan und Säureanhydrid im Verhältnis 1 : 2 unter Austritt von 2 Molekülen Wasser vereinigt.

In Äther ist dieses Diphtalimidodiphenylmethan unlöslich, ebenso in Benzol, Petroläther, Essigester, nur wenig löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, etwas mehr in Toluol, am besten in Xylol.

In Natron- oder Kalilauge ist es auch löslich, aber bedeutend schwerer, als der analoge Körper mit Bernsteinsäureanhydrid. Es bedarf einer viel konzentrierteren Laugenlösung und viel längeren Kochens, ehe es in Lösung geht. Aus dieser Lösung kann man ebenso, wie dort, durch Ansäuern eine neue Substanz erhalten (siehe nächsten Abschnitt).

Kocht man genügend lange, so kann man auch hier eine vollständige Aufspaltung erzielen.

b) Spaltung des Diphtalimidodiphenylmethans

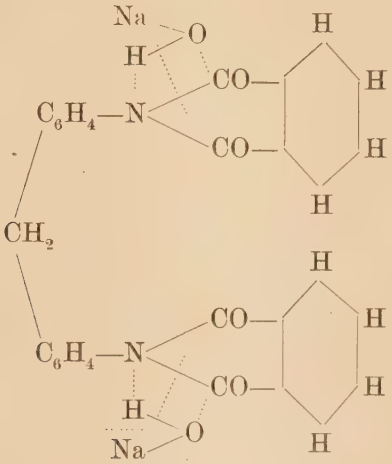
1. unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser.

Soeben erwähnte ich, daß sich das Diphtalylimidodiphenylmethan in Kalilauge löst und daß sich beim Ansäuern dieser Lösung ein schwach gelblich gefärbter Körper in Flocken ausscheidet. Bei diesem Lösen und Fällen nimmt es 2 Moleküle Wasser auf und geht in einen neuen Körper über, der nach den Analysen die Zusammensetzung $C_{29}H_{22}N_2O_6$ hat.

I. 0,1546 g Substanz lieferten 0,3971 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.
II. 0,0994 „ „ „ 0,2569 „ CO_2 „ 0,0397 „ H_2O.
III. 0,1448 „ „ „ bei 22,5° unter 748,5 mm Druck 7,8 ccm Gas.

Berechnet für $C_{29}H_{22}N_2O_6$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	70,45	70,06	70,47	—
H	4,45	4,75	4,48	—
N	5,67	—	—	6,01
O	19,43	—	—	—

Die Konstitutionsformel würde, entsprechend der auf Seite 34 angeführten, die folgende sein:



Diese Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Xylol unlöslich, in der Kälte und in der Hitze. Daher läßt auch sie sich nicht durch Umkristallisieren reinigen, und wurde so, wie sie beim Ansäuern ausfiel, verbrannt. Bei 109° beginnt sie sich zu zersetzen.

2. unter Aufnahme von 4 Molekülen Wasser.

Kocht man diesen zuletzt erwähnten Körper oder das Diphtalimidodiphenylmethan 8—10 Stunden mit 25%iger Kalilauge auf dem Sandbade am Rückflußkühler, so kann man es vollkommen in Diamidodiphenylmethan und Phtalsäure spalten. Dieses Verhalten entspricht also dem des Disuccinimidodiphenylmethans.

V. Behandlung von Diamidodiphenylmethan mit einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure.

Die Lösung, die nach den Untersuchungen von R. Weber[1]) den Schwefel wahrscheinlich in Form von Schwefelsesquioxyd enthält, wurde nach den Angaben von Biehringer und Topaloff[2]) hergestellt. Die Mengenverhältnisse, die ich angebe, sind auf 15 g Diamidodiphenylmethan berechnet.

Unter andauerndem Rühren durch einen Heißluftmotor werden in ca. 150 g rauchende Schwefelsäure (25 % Anhydrid) 4 g Schwefelblumen eingetragen. Ein Kühlen ist dabei nicht nötig; ich habe wenigstens nie eine Erwärmung der Flüssigkeit beobachtet, selbst dann nicht, wenn die ganze Schwefelmenge auf einmal zugegeben worden war. Jedoch geht die Lösung schneller vor sich, wenn man den Schwefel in mehreren Teilen zur Säure gibt. Nachdem aller Schwefel eingetragen ist, rührt man noch $^1/_2$—1 Stunde, bis die Flüssigkeit vollkommen homogen aussieht. Ist dies der Fall, so kann man sofort beginnen, 15 g Diamidodiphenylmethan in sehr kleinen Portionen (im Verlaufe von ca. 2 Stunden) einzutragen. Die Lösung erwärmt sich dabei von selbst. Man muß sehr darauf achten, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Am besten ist es, wenn man gleichzeitig ein Thermometer in die Flüssigkeit hängt und jedesmal, wenn die Temperatur auf 35° gesunken ist, einen neuen Anteil Diamidodiphenylmethan zugibt. Sobald alles Amin eingetragen ist, rührt man noch 4—5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Das Reaktionsgemisch wird dann in 800 g Wasser gegossen und die Lösung ca. $^1/_2$ Stunde gekocht, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd vollständig verschwunden ist. Beim Erkalten scheidet sich dann der Körper A II aus, wenn man die Temperatur beim Rühren nicht über 40° hat steigen lassen.

A.

Die Verbindung A wird durch Filtration von der immer noch stark rot gefärbten Mutterlauge getrennt, gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Soxhletschen Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, bis aller Schwefel verschwunden ist, und dann mit Äther ebenso behandelt.

Außer in Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure ist sie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Sie mußte daher ohne weitere Reinigung verbrannt werden. Die Analysenzahlen differieren deshalb auch ganz bedeutend. An Kohlenstoff

[1]) Pogg. Ann. (1875) **156,** 531.
[2]) J. pr. Ch. (1902) [2] **65,** 501 ff.

sind ungefähr 45,8 %, an Wasserstoff 3,5 %, an Stickstoff 8—9 % vorhanden. Die größten Unterschiede weisen die Schwefelbestimmungen auf. Sie führen zu so verschiedenen Werten, daß man sich kein Bild von der ungefähr vorhandenen Menge machen kann. Zuletzt wurde statt mit Schwefelkohlenstoff und Äther nur mit leicht siedendem Petroläther extrahiert. Dadurch erhielt ich gleichmäßigere Verbrennungszahlen. Wenn ich aus ihnen auch keine erklärlichen Atomquotienten berechnen kann, so will ich sie doch anführen:

I. 0,2087 g Substanz lieferten 0,3546 g CO_2, 0,0606 g H_2O und 0,5284 g $BaSO_4$.
II. 0,2223 „ „ „ 0,3798 „ CO_2, 0,0618 „ H_2O „ 0,5358 „ $BaSO_4$.
III. 0,1964 „ „ „ 0,3369 „ CO_2, (0,0408 „ H_2O) „ 0,4465 „ $BaSO_4$.
IV. 0,1855 „ „ „ bei 18° und 745 mm Druck 15,6 ccm Stickstoff.
V. 0,2080 „ „ „ „ 20° „ 746 „ „ 16,7 „ „ „ .

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.	V.
C	46,33	46,58	46,76	—	—
H	3,25	3,12	(2,34)	—	—
S	35,40	32,62	31,68	—	—
N	—	—	—	9,53	9,05
O	—	—	—	—	—

Diese Substanz ist, wie schon erwähnt, mit schmutziggrüner Farbe in Natronlauge löslich und läßt sich aus dieser Lösung durch Säure wieder in Form roter Flocken abscheiden. Beim Ansäuern tritt ein sehr intensiver Geruch nach Schwefelwasserstoff auf und auch Schwefeldioxyd ist deutlich wahrzunehmen. Die Flocken wurden abfiltriert und im Exsikkator (im luftverdünnten Raume) getrocknet. Da angenommen werden mußte, daß bei dem gleichzeitigen Auftreten von Schwefelwasserstoff und -dioxyd mit den roten Flocken auch Schwefel ausgefallen sei, wurde die Substanz nochmals mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, aber der Unterschied, den die Analysen vor und nach dem Ausziehen aufweisen, ist ganz unbedeutend. Gefunden wurde für Kohlenstoff ungefähr 50 %, Wasserstoff 3,5 %, Schwefel 28 % und Stickstoff 8 %.

Da bei dem Körper A nach dem Extrahieren mit Petroläther, an Stelle von Schwefelkohlenstoff und Äther, einheitlichere Verbrennungsergebnisse erzielt worden waren, wurde schließlich das nur mit leichtsied. Petroläther behandelte A in Natronlauge gelöst, wieder ausgefällt und abermals mit Petroläther ausgezogen. Dadurch erhielt ich auch hier besser untereinander stimmende Werte, aber zu einer erklärlichen Zusammensetzung führen sie auch nicht:

I. 0,2008 g Substanz lieferten 0,3448 g CO_2, 0,0491 g H_2O und 0,5010 g $BaSO_4$.
II. 0,1721 „ „ „ 0,2980 „ CO_2, 0,0456 „ H_2O „ 0,4176 „ $BaSO_4$.
III. 0,1492 „ „ „ bei 11,0° und 751 mm Druck 10,9 ccm Stickstoff.

Gefunden:	I.	II.	III.
C	46,83	47,22	—
H	2,74	2.97	—
S	34,27	33,33	—
N	—	—	8,61
O	—	—	—

B.

Die Verbindung B wird erhalten, wenn man die Mutterlaugen von A mit konzentriertem Ammoniak in geringem Überschuß versetzt. Sie scheidet sich in bläulichroten Flocken ab. Zur Befreiung von dem Nebenprodukt C kocht man den Niederschlag nach gutem Trocknen erschöpfend mit Toluol aus. So behandelt, zeigt er ein rotes Aussehen. Er ist in den organischen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Äther vollkommen unlöslich. Nur in Methyl- und Äthylalkohol löst er sich spurweise mit roter Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz auf. Dagegen löst er sich bedeutend leichter in Mineralsäuren. Es wurde daher versucht auf analoge Weise, wie Biehringer und Topaloff das Chlorhydrat des Tiopyronins erhielten, durch Lösen der Base in rauchender Salzsäure und Stehenlassen das salzsaure Salz als eine wohlcharakterisierte Verbindung zu erhalten. Aber auch nach mehrmonatlichem Stehen hatten sich keine Kristalle abgeschieden. Weiterhin versuchte ich, von B Salze mit organischen Säuren zu erhalten, durch Kochen der Base mit Oxalsäure und Pikrinsäure. Aber beide Wege waren nicht möglich, da die Salze zu schwer in dem Lösungsmittel löslich waren. Ein pikrinsaures Salz ließ sich aber doch gewinnen und zwar dadurch, daß ich die Lösung von B in Salzsäure mit pikrinsaurem Natrium versetzte. Dabei fällt ein braunroter Körper, der offenbar das Pikrat darstellt. Es ist in allen Mitteln unlöslich. Er wurde nur mit kaltem Wasser aufgeschlämmt und filtriert und das so lange wiederholt, bis auf dem Platinblech keine anorganische Substanz mehr nachgewiesen werden konnte. Dann wurde im Exsikkator getrocknet und verbrannt. Von einer großen Anzahl Analysen stimmten die folgenden am besten überein:

I. 0,1866 g Substanz ergaben 0,3340 g CO_2, 0,0579 g H_2O und 0,1180 g $BaSO_4$.

II. 0,2148 „ „ „ 0,3824 „ CO_2, 0,0620 „ H_2O „ 0,1322 „ $BaSO_4$.

III. 0,1590 „ „ „ bei 16,0° und 750,0 mm Druck 17,9 ccm Stickstoff.

IV. 0,1916 „ „ „ bei 17,0° „ 761,7 „ „ 21,3 „ Stickstoff.

Berechnet für $C_{32}H_{28}S_2N_7O_{13}$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	49,10	48,88	48,56	—	—
H	3,58	3,48	3,24	—	—
S	8,18	8,69	8,45	—	—
N	12,53	—	—	12,95	13,25
O	26,61	—	—	—	—

Über eine Erklärung dieser Formel habe ich schon in der Einleitung (Seite 23) gesprochen.

C.

Daß ich diese Verbindung als ein Nebenprodukt ansehe, habe ich in der Einleitung schon erwähnt. Sie entsteht nur in sehr geringen und ungleichen Mengen und kann aus Toluolauszügen von B durch Einengen gewonnen werden. Aus diesem Mittel läßt sie sich auch umkristallisieren und schmilzt nach 4—5maliger Wiederholung dieser Operation bei 216—217°.

In Methyl- und Äthylalkohol und Essigester löst sie sich ziemlich leicht, ebenso in Aceton (mit gelber Farbe und unter Auftreten eines unangenehmen Geruchs). Sie ist schwer in Benzol und Toluol und gar nicht löslich in Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Löslich ist sie auch noch in Salzsäure und Eisessig. Wenn man von dem letzten nicht zu viel anwendet, kann man Kristalle erhalten. In Alkohol gelöst und mit Salicylaldehyd versetzt, gibt sie einen schwach rot gefärbten Niederschlag.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte;

0,1571 g gaben 0,3524 g CO_2 und 0,0729 g H_2O.
0,1697 „ „ 0,3818 „ CO_2 „ 0,0819 „ H_2O.
0,1598 „ „ 0,1372 „ $BaSO_4$.
0,1794 „ „ 0,1598 „ $BaSO_4$.
0,1968 „ „ bei 20,0° unter 751,5 mm Druck 20,5 ccm N.
0,1615 „ „ „ 20,0° „ 755.0 „ „ 16,9 „ N.

Berechnet für $C_{14}H_4SN_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	61,31	61,09	61,35	—	—	—	—
H	5.11	5,20	5,41	—	—	—	—
S	11,68	—	—	11,79	12,03	—	—
N	10,22	—	—	—	—	11,78	11,89
O	11,68	—	—	—	—	—	—

Wie man sich den Gehalt an 14 Kohlenstoffatomen erklären kann, darüber habe ich schon in der Einleitung (s. S. 23) gesprochen.

D.

Der letzte Körper, der isoliert werden konnte, war ein dem Pyridin ähnlich riechendes Öl. Es wurde auf die folgende Weise erhalten. Die Mutterlauge von B wurde mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verjagt. Dabei schieden sich sehr geringe Mengen von Diamidodiphenylmethan aus. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgeschlämmt, mit Wasserdampf abgeblasen und das Destillat mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit wenigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt und der Äther verjagt. Es hinterblieb eine sehr geringe Menge eines schwach grünlichen Öles, das auch nach mehrmonatlichem Stehen in einem mit Schwefelsäure und Natronkalk beschickten Exsikkator nicht fest wurde. Beim Zusatz von Alkali zu diesem Öl trat wieder der dem Pyridin ähnliche Geruch auf und verschwand wieder bei der Zugabe von Salzsäure. D muß demnach als eine Base angesprochen werden.

Die Verbrennungen der Produkte der Behandlung des Diamidodiphenylmethans mit der Schwefelsesquioxydlösung wurden nach den Vorschriften von M. Dennstedt[1]) ausgeführt. Ich sehe mich veranlaßt, darüber noch wenige Worte zu sagen.

Wenn man sich an diese neue Methode gewöhnt hat, geht man ihrer Einfachheit halber nicht gern zu der alten zurück. Die Bestimmung des Schwefels ist nicht ganz einfach. Die Hauptschwierigkeit beruht hierbei darin, die richtige Temperatur zwischen dem Platinquarz und dem ersten Schiffchen einzuhalten, d. h. die Bildung von Schwefelsäure zu vermeiden. Die sehr schwankenden Zahlen für Schwefel in der vorliegenden Arbeit sind aber vielleicht mehr den untersuchten Körpern, als dieser Verbrennungsmethode zuzuschreiben; auf alle Fälle differierten die einzelnen Resultate von einander nicht mehr, als bei den zur Kontrolle ausgeführten Analysen mit Kupferoxyd.

Auch die Stickstoffbestimmungen wurden nach der „Anleitung“ ausgeführt. Das dort Seite 40 beschriebene Azotometer hat sich sehr gut bewährt.

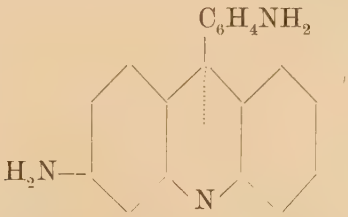
---

[1]) Prof. Dr. M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. Otto Meißners Verlag, Hamburg.

Schlußbetrachtungen.

Zum Schluß möchte ich die Resultate der Arbeit kurz zusammenstellen:

1. Die ursprüngliche Absicht aus Diamidodiphenylmethan und einem nitrierten Phenol unter Ringbildung ein Akridinderivat von der Zusammensetzung:



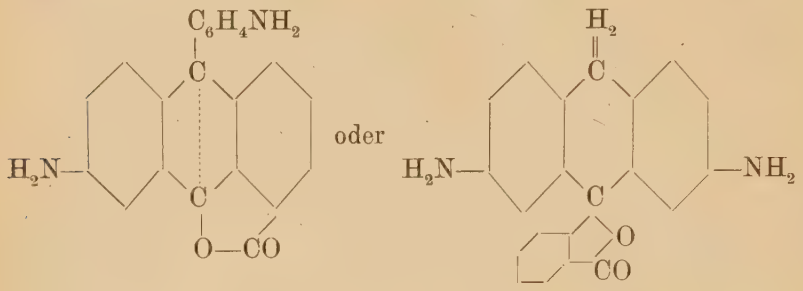
zu erhalten, ist mir weder mit dem o-Nitrophenol, noch mit dem α-Nitroso-β-Naphtol geglückt. Als Kondensationsmittel wurden im ersten Falle (o-Nitrophenol) Schwefelsäure und Chlorzink verwendet. Bei der Anwendung der Säure wirkte diese sulfonierend auf das Phenol. Es bildete sich die o-Nitrophenolsulfonsäure und diese lieferte mit dem Diamidodiphenylmethan ein Salz, das Di-o-Nitrophenolsulfonsaure Diamidodiphenylmethan:

$$CH_2\left[C_6H_4NH_3OSO_2C_6H_3\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right]_2.$$

Benutzt man Zinkchlorid als Kondensationsmittel, so entstehen keine wohldefinierbaren Verbindungen.

Im zweiten Falle (Versuche mit α-Nitroso-β-Naphtol) wurde bei Anwendung von Schwefelsäure keine Vereinigung beider Komponenten erzielt, während beim einfachen Zusammenschmelzen beider ein schwarzer amorpher Körper entstand, über dessen Struktur durch die Elementaranalyse keine Aufklärung erhalten werden konnte.

2. Auch die Versuche Diamidodiphenylmethan mit dem Anhydrid der Phtalsäure im Sinne einer der folgenden Formeln



zu einem Anthracenderivat zu kondensieren, sind mir nicht gelungen. Vielmehr wirkte das Anhydrid auf die Amidogruppen des Diamidodiphenylmethans ein und es entstand eine Verbindung vom Typus:

$$CH_2\left[C_6H_4-N\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4\right]_2 \text{ oder } CH_2\left[C_6H_4-N=C\begin{matrix}O\\—\end{matrix}C_6H_4—CO\right]_2$$

Dieses Diphtalimidodiphenylmethan vermag 2 Moleküle Wasser aufzunehmen und geht dabei in das Diphtalaminsäurediphenylmethan $CH_2[C_6H_4NH—CO—C_6H_4COOH]_2$ über. Durch Aufnahme von 4 Molekülen Wasser wird es vollkommen gespalten in Diamidodiphenylmethan und Phtalsäure.

Analoge Verbindungen wurden durch Zusammenschmelzen des Amins mit Bernsteinsäureanhydrid erhalten. Zunächst entstand das

$$CH_2\left(C_6H_4-N\begin{matrix}CO—CH_2\\CO—CH_2\end{matrix}\right)_2 \text{ Disuccinimidodiphenylmethan,}$$

daraus durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser

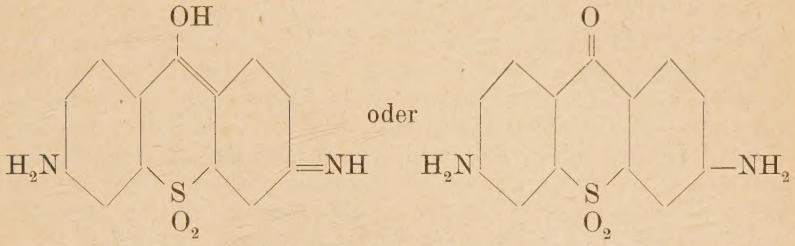
$$CH_2(C_6H_4—NH—CO—CH_2—CH_2—COOH)_2$$

Disuccinaminsäurediphenylmethan.

Durch Aufnahme weiterer zwei Moleküle Wasser entstand daraus Bernsteinsäure und das Diamin.

3. Bei der Behandlung mit einer Schwefelsesquioxydlösung entstanden vier Verbindungen, zwei rot gefärbte (A und B), eine farblose C und D. Dieses letzte (D) bildet sich in so geringen Mengen, daß es nicht näher untersucht werden konnte. Es ließ sich nur feststellen, daß es eine intensiv wie Pyridin riechende Base ist, die mit Salzsäure ein geruchloses

Salz liefert. Die farblose Substanz C trat auch nur in kleinen Mengen auf. Die Elementaranalyse führte zu der Bruttoformel $C_{14}H_{14}N_2SO_2$. Wenn diese richtig ist, muß man annehmen, daß das Diamidodiphenylmethan durch rauchende Schwefelsäure gespalten worden ist und daß vielleicht zwei Reste $\equiv C—C_6H_4NH_2$ auf einander eingewirkt haben. A und B sind die beiden Hauptprodukte. Über A ist zu bemerken, daß es, da es sich in Alkalilaugen mit Farbenänderung löst, vielleicht ein Phenol oder wahrscheinlicher eine Pseudosäure ist. Eine Konstitutionsformel kann nicht aufgestellt werden, da die Analysenergebnisse keine erklärlichen Atomquotienten ergeben. B ist basischer Natur, es konnte das Pikrat davon hergestellt und analysiert werden. Aus den Resultaten darf man schließen, daß B selbst wahrscheinlich der Formel



entspricht.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Versuche des ersten Teiles in Bezug auf das ursprügliche Thema negative Resultate ergeben haben. Die Behandlung des Diamidodiphenylmethans mit Schwefelsesquioxydlösung dagegen scheint in dem gewünschten Sinne gewirkt zu haben, wenn es auch nicht mit voller Sicherheit behauptet werden kann.

Vita.

Verfasser vorstehender Arbeit, Rudolf Schubert, evang.-luther. Konfession, geboren am 23. Januar 1879 zu Zwickau i. S., erhielt seine Schulausbildung auf dem Thomasgymnasium zu Leipzig, welches er Ostern 1898 mit dem Reifezeugnis verließ, um sich dem Studium der Chemie zuzuwenden. Er besuchte während des Sommersemesters 1898 die Universität Freiburg i. Br., kehrte sodann nach Leipzig zurück, um hier seine Studien fortzusetzen, arbeitete praktisch im ersten chemischen Laboratorium unter Leitung des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. J. Wislicenus und bestand im Dezember 1900 bezw. April 1901 die chemischen Vorexamina. Die Anregung zu vorliegender Arbeit erhielt er von Herrn Professor Dr. B. Rassow, bei welchem er seit Sommersemester 1903 die Stelle eines Privatassistenten bekleidet.

Während seiner Studienzeit hörte er die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: in Freiburg i. Br.: Himstedt und Kiliani; in Leipzig: Drude, Felix, Henze, Knoblauch, Lamprecht, Pfeffer, Pohle, Reinisch, Stobbe, Wagner, Weddige, Wiedeburg, Wiener, Wislicenus, Zirkel.

Allen diesen seinen hochverehrten Lehrern ist er zu größtem Danke verpflichtet.